

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

JOÃO ANTONIO DE PRETTO AMORIM

**REAPROVEITAMENTO DE FIBRA RESIDUAL DA AGROINDÚSTRIA DA
LARANJA PARA FILMES BIODEGRADÁVEIS DE PBAT**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2019

JOÃO ANTONIO DE PRETTO AMORIM

**REAPROVEITAMENTO DE FIBRA RESIDUAL DA AGROINDÚSTRIA DA
LARANJA PARA FILMES BIODEGRADÁVEIS DE PBAT**

Exame de qualificação do Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais (DAEMA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) como requisito parcial de obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dra. Joice Erica Motezuki

LONDRINA

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

JOÃO ANTONIO DE PRETTO AMORIM

REAPROVEITAMENTO DE FIBRA RESIDUAL DA AGROINDÚSTRIA DA LARANJA PARA FILMES BIODEGRADÁVEIS DE PBAT

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 28 de maio de 2019 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Francisco Rosário
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Fabio Cezar Ferreira
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Química)

Prof^ª. Dr^ª Joice Erica Motezuki
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Orientadora

Prof^ª. Dr^ª. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

"A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso."

RESUMO

AMORIM, João A. P. Reaproveitamento de Fibra residual da Agroindústria da Laranja para Filmes Biodegradáveis de PBAT. 2019. 48 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

O Brasil é um dos maiores produtores de suco de laranja no mundo, e durante sua produção cerca de 50% em peso do fruto é descartado em forma de subprodutos. Atualmente, o principal subproduto da extração do suco de cítricos é a ração animal. Nesse processo, ocorre a secagem do bagaço da laranja e uma inevitável queima de membranas, as quais causam a liberação de uma grande quantidade de cinzas para a atmosfera, gerando problemas ambientais. Visando uma solução para esse problema, este trabalho propõe o reaproveitamento desses subprodutos para o desenvolvimento de filmes plásticos a partir do Poli (butilieno adipato co-tereftalato) (PBAT), um copolímero biodegradável, produzidos por extrusão. Foram realizadas análises de biodegradação por perda de massa de três formulações diferentes e em tempos de 35 e 60 dias, os melhores resultados com cerca de 34% de massa perdida foram das formulações de PBAT com 20% de fibras e do PBAT-TPF (20%), demonstrando ser uma solução plausível como alternativa para o processo.

Palavras chaves: Polímeros biodegradáveis, PBAT, extrusão, Laranja, Compósito.

ABSTRACT

AMORIM, João A. P. Reutilization of residual fiber from the Orange Agroindustry for Biodegradable Films of PBAT. 2019. 48 pages. Course assignment - Materials Engineering Department, Federal Technological University of Parana. Londrina, 2019.

Brazil is one of the largest producers of orange juice in the world, and during its production about 50% by weight of the fruit is discarded as by-products. Currently, the main by-product of citrus juice extraction is animal feed. In this process, the drying of the orange bagasse provokes an inevitable burning of membranes, which cause the release of a large quantity of ashes to the atmosphere, generating environmental problems. Aiming for a solution to this problem, this work proposes the reuse of these by-products for the development of plastic films from poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT), a biodegradable copolymer produced by extrusion. Mass loss biodegradation analyzes of three different formulations were performed and at 35 and 60 day times, the best results with about 34% lost mass were PBAT formulations with 20% fiber and PBAT-TPF (20 %), proving to be a plausible solution as an alternative to the process.

Keywords: Biodegradable polymers, PBAT, extrusion, Orange, Composite.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Percentual de massa para o PBAT ao longo do tempo.	43
Gráfico 2 - Percentual de massa para o PBAT+20% ao longo do tempo	44
Gráfico 3 - Percentual de massa para o PBAT-TPF(20%) ao longo do tempo.....	45
Gráfico 4 - Biodegradação por percentual de massa.....	46
Gráfico 5 - tensão x deformação (todas as amostras)	47
Gráfico 6 - tensão x deformação ampliado (todas as amostras)	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de laranja no mundo	16
Figura 2 - Derivados industriais da laranja em porcentagem mássica	16
Figura 3 - Esquema de uma extrusora monorosca	21
Figura 4 - Copoliéster Ecoflex® (M - componente modular).....	21
Figura 5 - Curva de biodegradação Ecoflex®	22
Figura 6 - Esquema de funcionamento de uma extratora FMC	24
Figura 7 - Monômero do polímero de celulose	26
Figura 8 - Polímero de celulose.....	26
Figura 9 - Polímero de hemicelulose galactoglucomanana.....	27
Figura 10 - Polímero de lignina.....	28
Figura 11- Polímero de pectina	29
Figura 12- Sistema de biodegradação.....	30
Figura 13- Sistema de aeração por ar ligado ao sistema de controle	31
Figura 14- Fios utilizados na identificação dos corpos de prova	32
Figura 15- Corpos de prova de PBAT.....	33
Figura 16- Corpos de prova de PBAT+20% de fibra da laranja	34
Figura 17- Corpos de prova de PBAT-TPF+20% de fibra da laranja.....	35
Figura 18- Posicionamento dos corpos de prova.....	36
Figura 19- Sistema de biodegradação em funcionamento.....	36
Figura 20- Corpos de prova de PBAT retirados após 35 dias.....	38
Figura 21- Corpos de prova de PBAT+20% retirados após 35 dias	39
Figura 22- Corpos de prova de PBAT-TPF (20%) retirados após 35 dias.....	39
Figura 23- Corpos de prova de PBAT retirados após 60 dias	40
Figura 24- Corpos de prova de PBAT+20% retirados após 60 dias	40
Figura 25- Corpos de prova de PBAT-TPF (20%) retirados após 60 dias.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do polímero poli (adipato cotereftalato de butileno).....	22
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do bagaço de laranja	25
Tabela 3 - Sistema de classificação das amostras	32
Tabela 4 - Composição: água mineral	37
Tabela 5 - Características físico-químicas da água mineral	37
Tabela 6 - Propriedades Físicas (todas as amostras)	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PBAT:	Poli (adipato co-tereftalato de butileno)
PEBD:	Polietileno de baixa densidade
DMT:	Dimetiltereftalato
PP:	Polipropileno
PE:	Polietileno
PCL:	Policaprolactona
PLA:	Ácido polilático
PBAT+20%:	PBAT com inserção de 20% de fibra
TPF:	Fibras termoplásticas pré-fabricadas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 JUSTIFICATIVA	18
4 REFERENCIAL TEÓRICO	19
4.1 POLÍMEROS	19
4.1.1 BIOPOLÍMEROS E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	19
4.1.2 PRODUÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS	20
4.1.3 POLI ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO (PBAT)	21
4.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	23
4.2.1 FIBRAS VEGETAIS COMO REFORÇO POLIMÉRICO	23
4.3 A LARANJA	24
4.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE SUCO DE LARANJA	24
4.4.1 SUBPRODUTOS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO SUCO DE LARANJA	25
4.5 COMPONENTES QUÍMICOS DO BAGAÇO DA LARANJA	25
4.5.1 CELULOSE.....	25
4.5.2 HEMICELULOSE	27
4.5.3 LIGNINA	27
4.5.4 PECTINA	29
5 MATERIAIS E MÉTODOS	30
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

A partir de meados de 1945 houve uma grande carência pela produção de plásticos, promovendo um enorme incentivo em seu desenvolvimento. Com o passar dos anos, devido ao aumento da demanda por embalagens plásticas derivadas do petróleo e, junto às implicações ambientais inerentes ao seu descarte não racional pós-consumo, gerou-se a necessidade de regulamentações específicas, desenvolvimento de tecnologias adequadas e ações específicas de setores governamentais e empresariais na busca de novas soluções.

No mundo, cerca de 335 milhões de toneladas de plásticos são produzidos anualmente, sendo que a produção e o consumo são cada vez maiores (PLASTICSEUROPE, 2016). Dentre os polímeros mais produzidos temos os filmes plásticos convencionais de polietileno (PE) e polipropileno (PP), cujas matérias-primas são derivadas do petróleo, esses filmes são muito utilizados na agricultura desde a produção de estufas até sacos para mudas.

Como não são considerados degradáveis esses filmes sintéticos causam um sério risco ambiental, pois possuem alto peso molecular, propriedades hidrofóbicas e alta estabilidade química, levando anos para se decomporem totalmente (RUTIAGA et al., 2005).

A busca por novas tecnologias, o grande volume de lixo urbano e a escassez de petróleo levaram ao aumento da produção de filmes feitos a partir de polímeros biodegradáveis, derivados de fontes renováveis. Devido à sua contribuição para o desenvolvimento sustentável, vem recebendo grandes incentivos, principalmente da comunidade europeia (DAVIS; SONG, 2006).

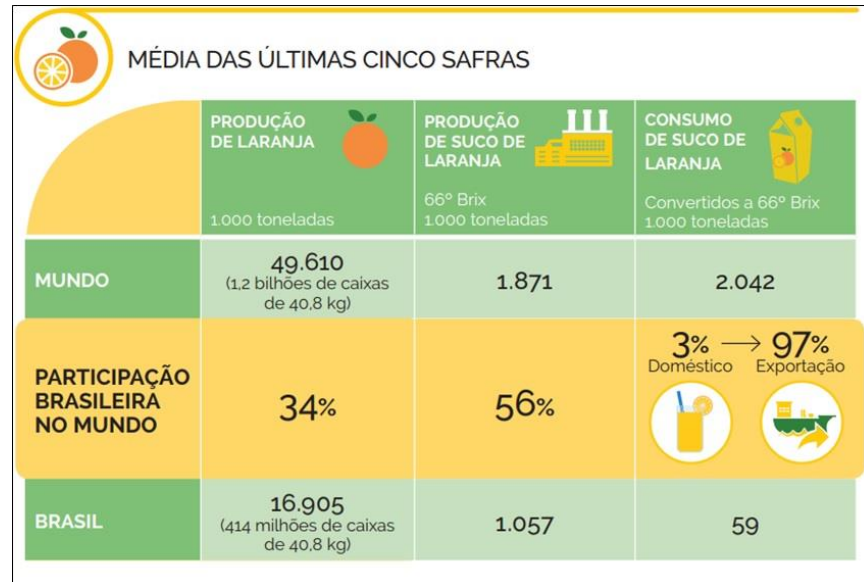
Atualmente no mercado existem diversos polímeros biodegradáveis, como a policaprolactona (PCL), poli ácido láctico (PLA), o poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), etc.

O PBAT apresenta ótimas características para a produção de embalagens e filmes, porém a sua aplicabilidade é dificultada devido aos custos de produção em relação a polímeros convencionais como polietileno de baixa densidade (PEBD) o qual apresenta um custo em torno de US\$ 3,0/kg e para o PBAT, comercializado pela BASF sob o nome comercial de Ecoflex[®], de US\$ 5,0/kg (BLICK, 2010). No Brasil, além do preço, não há produção nacional deste polímero.

Uma solução encontrada para esses problemas foi à incorporação de outros materiais como o amido e o bagaço de laranja visando à redução de custos, mantendo os quesitos de sustentabilidade uma vez que se trata de materiais de fontes renováveis.

O Brasil é um dos maiores produtores de suco de laranja do mundo (Figura 1). De acordo com o IBGE, em 2012 foram produzidos anualmente cerca de 18 milhões de toneladas da fruta, representando 81,5% do comércio mundial de suco de laranja.

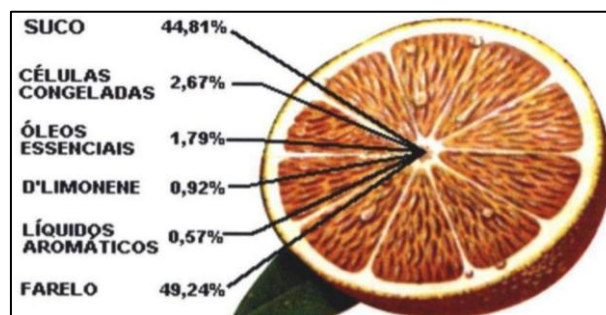
Figura 1 - Produção de laranja no mundo



Fonte: Usda (2017).

A Figura 2 a seguir mostra a composição dos diversos subprodutos gerados, em porcentagem mássica da laranja. Durante a produção do suco de laranja temos uma grande quantidade de bagaço, que representa 49,24% em peso do fruto, sendo utilizado para a produção de polpa cítrica peletizada (CPP), que tem sido utilizado para uma única aplicação, na ração do gado bovino. A polpa cítrica peletizada é obtida através do tratamento dos resíduos sólidos e líquidos remanescentes da extração do suco, passando posteriormente por uma etapa de secagem. Porém, devido à grande quantidade de fuligem produzida com a queima durante esse processo, a agroindústria do suco de laranja vem incentivando novas pesquisas, dentre elas o estudo de sua aplicação como reforço para filmes biodegradáveis, em substituição aos filmes plásticos convencionais usados na indústria de embalagens.

Figura 2 - Derivados industriais da laranja em porcentagem mássica



Fonte: Adaptado de Martini (2009).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolvimento de um material a partir de filmes biodegradáveis baseados em PBAT, incorporados com subprodutos da agroindústria da laranja.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O trabalho visa os seguintes objetivos:

- Desenvolver filmes de PBAT na presença e ausência do resíduo do bagaço de laranja;
- Análise da biodegradação dos filmes de PBAT, na presença e ausência de fibras de laranja, por perda de massa;
- Análise mecânica dos filmes, de PBAT, PBAT+20% e PBAT-TPF (20%), por ensaios de tração;

3 JUSTIFICATIVA

Desenvolver uma solução, que pudesse ser realizada de forma prática e concisa, em conjunto da aplicação dos conhecimentos adquiridos ao longo do curso de engenharia de materiais, buscando alternativas para as cinzas produzidas no processo de secagem para produção de ração animal a partir do bagaço proveniente da extração do suco de laranja.

Dessa maneira, levando em consideração os recursos disponíveis, o trabalho aqui apresentado almeja o desenvolvimento de filmes de PBAT com a incorporação de um resíduo da agroindústria extratora do suco de laranja.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 POLÍMEROS

Polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição denominadas meros, unidas por ligação covalente. Para produzir um polímero é preciso obter sua matéria-prima o monômero, uma molécula com apenas uma unidade de repetição. As reações as quais os une são chamadas de polimerização (CANEVALORO JR, 2002).

Muitas das propriedades físicas dos polímeros são dependentes de sua massa molecular, por isso é de esperar grande variação em suas propriedades. Com o aumento do tamanho da molécula, essas alterações tendem a ser menores (CANEVALORO JR, 2002). Isso permite uma vantagem comercial pois possibilita a produção de vários tipos de polímeros para atender às necessidades específicas de uma dada aplicação ou técnica de processamento.

4.1.1 BIOPOLÍMEROS E POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Segundo BRITO et al.(2011) os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras. Os biopolímeros despertam grande interesse relacionados a fatores ambientais e socioeconômicos pois sua produção não exige grandes impactos ambientais como os polímeros provenientes do petróleo. Outro fator preponderante é a sua biodegradabilidade, polímeros não biodegradáveis tendem a contribuir com o acúmulo de lixo plástico levando anos para se decompor.

Os polímeros biodegradáveis têm esse nome pela facilidade de degradação sob ação de microrganismos naturais como fungos, bactérias e algas, podendo ser consumidos dependendo das condições em meses ou até semanas (MOHANTY; DRZAL; GROUP, 2005).

A biodegradação pode ocorrer tanto na presença (aeróbica) quanto na ausência (anaeróbica) de oxigênio. Estes processos estão representados pelas equações 1 e 2 (BASTIOLI, 2005).

Biodegradação Aeróbica:



Biodegradação Anaeróbica:



A biodegradação pode ser avaliada por vários métodos, tais métodos consistem em monitorar o crescimento de microrganismos, mudanças de propriedades, quantidade consumida do polímero e liberação de CO_2 (BASTIOLI, 2005).

Um dos métodos mais utilizados se baseia na simulação de aterros onde a amostra polimérica é enterrada em condições controladas de temperatura, pH, umidade, e disponibilidade de O_2 .

Nesse método as amostras são retiradas em tempos pré-determinados e analisadas (ensaios mecânicos, variação de massa). Determinando assim a influência sobre a biodegradação do polímero estudado (BASTIOLI, 2005).

4.1.2 PRODUÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS

Dado a existência de diversas técnicas para a produção de filmes poliméricos, somente será abordado a mais utilizada para a produção de filmes de PBAT, ou seja, a extrusão.

O processo de extrusão de blendas poliméricas é feito basicamente em duas etapas principais: a de mistura e a de moldagem. Essas influenciam diretamente nas propriedades finais da blenda polimérica (PAULA; PIZZOLI, 2014). Durante a dosagem ou mistura ocorre a adição dos componentes poliméricos, os quais proporcionarão o estado da mistura desejado.

Com elevado potencial comercial, devido à baixa umidade, altas temperaturas e curtos períodos de tempo, esse método permite a produção filmes em larga escala.

Por extrusão tem-se, uma vasta gama de polímeros biodegradáveis sendo processados com excelente eficiência, como por exemplo, o Poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT).

Existe ainda uma variação desse processo que também é muito utilizado para a produção de filmes e chapas, é a chamada extrusão plana. Processo onde o material fundido é forçado a passar entre dois ou mais cilindros giratórios e refrigerados a água, de forma que seus movimentos permitam a solidificação e formação dos materiais (TITOW, 1984). Uma das vantagens dessa técnica é que permite a obtenção de filmes planos com espessura constante,

sendo facilmente controlada pela abertura dos rolos finais da calandra. A Figura 3 representa o esquema para uma extrusora monorosca.

Figura 3 - Esquema de uma extrusora monorosca

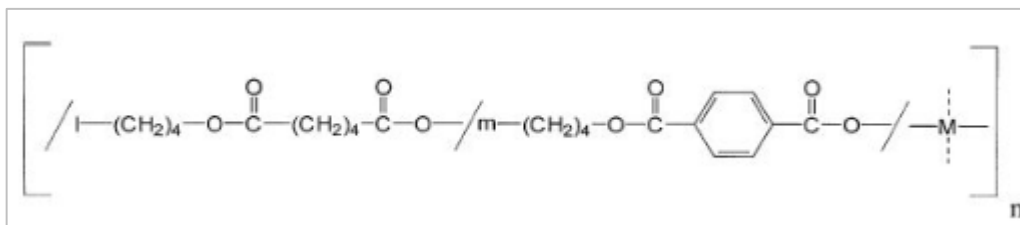


Fonte: INDUSTRIAMIOTTO (2018).

4.1.3 POLI ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO (PBAT)

O PBAT é um polímero biodegradável que se consiste de um copoliéster alifático-aromático derivado do 1,4 butanodiol, ácido adípico e dimetiltereftalato (DMT), comercializado pela BASF pelo nome comercial de Ecoflex® (KHEMANI et al., 2003; BASF, 2018), em alguns casos, podem ser utilizados diisocianato no comprimento da cadeia. Sua estrutura química está representada pela Figura 4.

Figura 4 - Copoliéster Ecoflex® (M - componente modular)

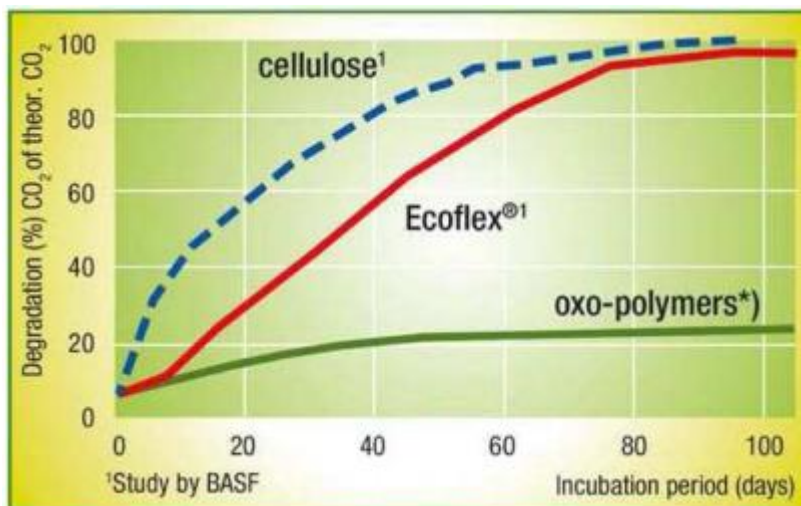


Fonte: Bastioli (2005).

O Ecoflex® (Tabela 1) é considerado um polímero flexível e comercialmente encontra-se em duas versões o Ecoflex-F® indicado para elaboração de embalagens e o Ecoflex-S® indicado para elaboração de misturas. Os copoliésteres aromáticos têm sido objeto de investigação de diversos pesquisadores em diferentes aplicações, como compósitos e blendas

com polímeros naturais. A curva de biodegradação (Figura 5) mostra que 60% do Ecoflex[®] em apenas 50 dias é transformado em matéria orgânica e a partir de 80 dias esse valor sobe para 90% (BASF, 2018).

Figura 5 - Curva de biodegradação Ecoflex[®]



Fonte: Basf (2018).

Tabela 1 - Propriedades do polímero poli (adipato cotereftalato de butileno)

Propriedade	PBAT
Temperatura de fusão (°C)	100 - 120
Temperatura de transição vítrea (°C)	-30
Temperatura inicial de decomposição (°C)	280
Resistência máxima à tração (N/mm ²)	35 - 44
Alongamento (%)	560 - 710
Taxa de permeabilidade a vapor de água g.m ⁻² .d ⁻¹	170
Densidade (g/cm ³)	1,2 – 1,5
Solubilidade em água	Insolúvel

Fonte: Basf (2018).

4.2 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósitos são materiais híbridos gerados pela combinação de dois ou mais materiais de forma macroscópica, os quais possuem composições diferentes sendo insolúveis entre si, formando uma interface entre a fase contínua (matriz) e a fase descontínua (fibras) (CHAWLA, 2012). São amplamente utilizados devido à combinação de suas propriedades garantindo ao material melhorias em suas características mecânicas e redução de seu custo.

A matriz polimérica é caracterizada pela rigidez e resistência relativamente baixas, ligeiramente tenaz ou dúctil, com baixa densidade e coeficiente de expansão térmica superior ao do reforço. Este por sua vez, possui resistência e módulo relativamente altos e tende a ser frágil (MOTEZUKI et al, 2010).

Portanto, para que o compósito polimérico seja eficiente, sua matriz deve transmitir e distribuir as tensões para as fibras (reforço) e essas por sua vez devem suportar a maior parte da tensão aplicada ao sistema (PARDINI, L. C.; NETO, F. L, 2006).

4.2.1 FIBRAS VEGETAIS COMO REFORÇO POLIMÉRICO

Devido ao preço elevado das fibras sintéticas e a necessidade da utilização de recursos renováveis e não poluentes, têm levado os pesquisadores a optarem pelo uso de fibras vegetais em substituição às fibras tradicionais (BARBOSA, 2011).

De modo geral as fibras naturais apresentam propriedades mecânicas inferiores que as fibras de vidro, porém suas propriedades específicas são equivalentes (BARBOSA, 2011).

Sua elevada razão de aspecto e excelente capacidade de transferência de tensões, lhe proporciona um incremento acentuado em suas propriedades mecânicas.

Dentre os produtos naturais, o bagaço de laranja tem se mostrado promissor como reforço, em especial para o PBAT. Este tipo de carga pode ser obtido e incorporado na forma de *pellets*, sendo o farelo de polpa cítrica obtido através do tratamento dos líquidos e dos resíduos sólidos que sobram da extração do suco, destacando-se as cascas, as sementes e a polpa da laranja (PEGORARO et al., 2012).

4.3 A LARANJA

A laranjeira é uma das árvores frutíferas mais conhecidas, cultivadas e estudadas. Atualmente, seu maior volume de produção está nas Américas, seus maiores produtores se encontram em São Paulo no Brasil, e Florida nos Estados Unidos (CITRUSBR, 2018).

4.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE SUCO DE LARANJA

O suco de laranja produzido industrialmente passa por uma série de operações de larga escala desde a recepção e pré-seleção dos frutos até seu armazenamento.

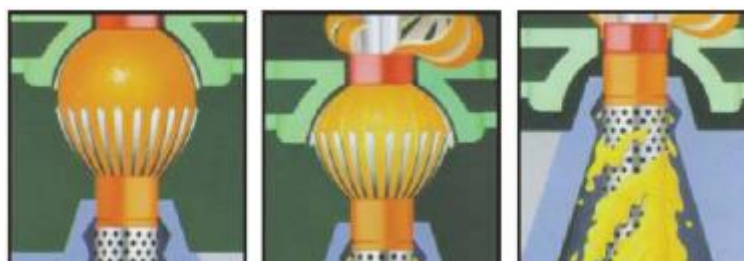
Na etapa de extração do suco é onde ocorre a separação da polpa e do bagaço, que posteriormente será transformado em farelo de polpa cítrica (resíduo sólido). Martini (2009) relata que a extração é realizada pela pressão de um cone a metade cortada do fruto. O modelo de extratora mais adotado pelas empresas nacionais do setor é da FMC.

Ainda de acordo com Martini (2009), o processo de extração pela FMC pode ser dividido em quatro etapas:

- 1) A laranja é posicionada na parte inferior do copo;
- 2) Um copo superior espreme a fruta contra um cortador, abrindo um orifício ao qual por meio deste o suco escoava sem estar em contato com a casca;
- 3) O material retido no tubo coador é comprimido;
- 4) Por fim a casca, as membranas e as sementes, são expelidas por orifícios específicos, dando fim ao processo de extração.

A Figura 6 a seguir mostra de forma esquemática o processo feito pela extratora FMC.

Figura 6-Esquema de funcionamento de uma extratora FMC



Fonte: FMC Technologies (2018).

4.4.1 SUBPRODUTOS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO SUCO DE LARANJA

Atualmente, a principal destinação dos subprodutos do suco de laranja é fabricação de ração para gado, podendo-se aproveitar cascas, polpa, bagaço e sementes. Nela a cal é incorporada ao bagaço provocando liberação de água e ajuste de pH, depois passam por um processo de cominuição onde são transportados para um tanque de reação dotado de uma rosca sem fim (caracol). Nesta etapa ocorre a mistura da cal com a massa, sendo prensada gerando uma espécie de licor. Esse licor é então peneirado para que ocorra a separação de sólidos que posteriormente serão incorporados à massa moída, em seguida passam por um processo de evaporação, dando origem ao melaço cítrico (MARTINI, 2009).

Essa massa, então é seca, e vira uma palha de 7 a 8% de umidade, sendo enfim processada, produzindo os *pellets* de bagaço, os quais são imediatamente resfriados e armazenados em silos metálicos (MARTINI, 2009; PEGORARO et al., 2012). A Tabela 2 mostra as propriedades físico-químicas do bagaço de laranja peletizado.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do bagaço de laranja

Propriedades	Valor
Umidade	12,0 %
Proteína bruta	5,0 %
Extrato Etéreo	1,5 %
Fibra Bruta	14,0%
Matéria Mineral	8,0 %
Dioxinas /Furanos	500 pg Kg ⁻¹ (teq)

Fonte: Citrusbr (2018).

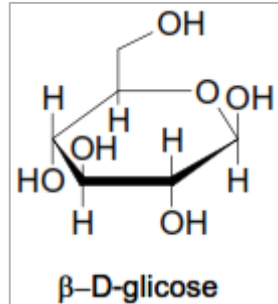
4.5 COMPONENTES QUÍMICOS DO BAGAÇO DA LARANJA

4.5.1 CELULOSE

A celulose é um homopolímero constituído de uma cadeia linear de 1,4-D glicose, ligadas em $\beta(1-4)$, possui massa molar média de 100.000 gramas por mol (MARTINI, 2009).

Seu grau de polimerização pode ser determinado pelo número de monômeros que compõem a cadeia de celulose. A Figura 7 a seguir representa o monômero da celulose.

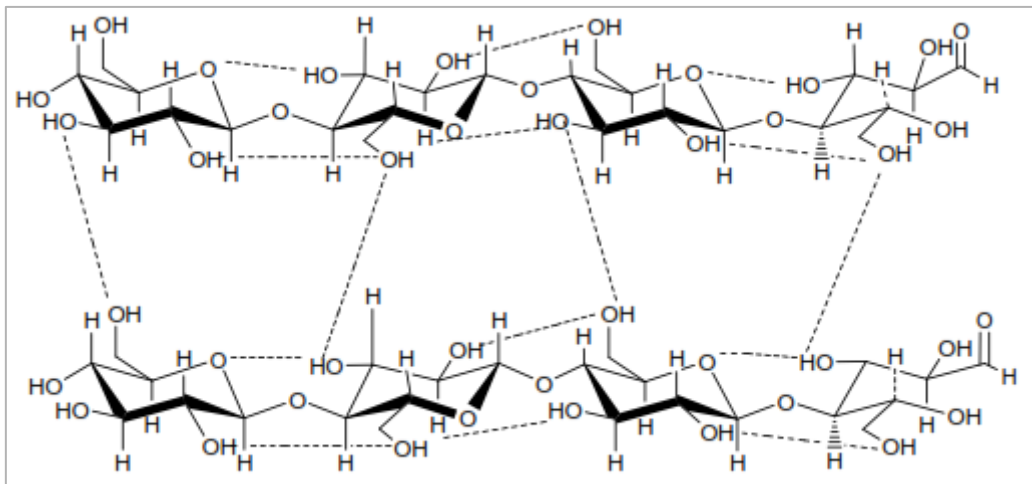
Figura 7- Monômero do polímero de celulose



Fonte: Martini (2009).

Seu arranjo estrutural e linear das cadeias lhe garante certas características como rigidez e insolubilidade em água. Alinhadas lado a lado, essas cadeias geram fibras de grande resistência mecânica sendo comparável ao aço (MARTINI, 2009). A Figura 8 mostra o polímero de celulose.

Figura 8- Polímero de celulose



Fonte: Martini (2009).

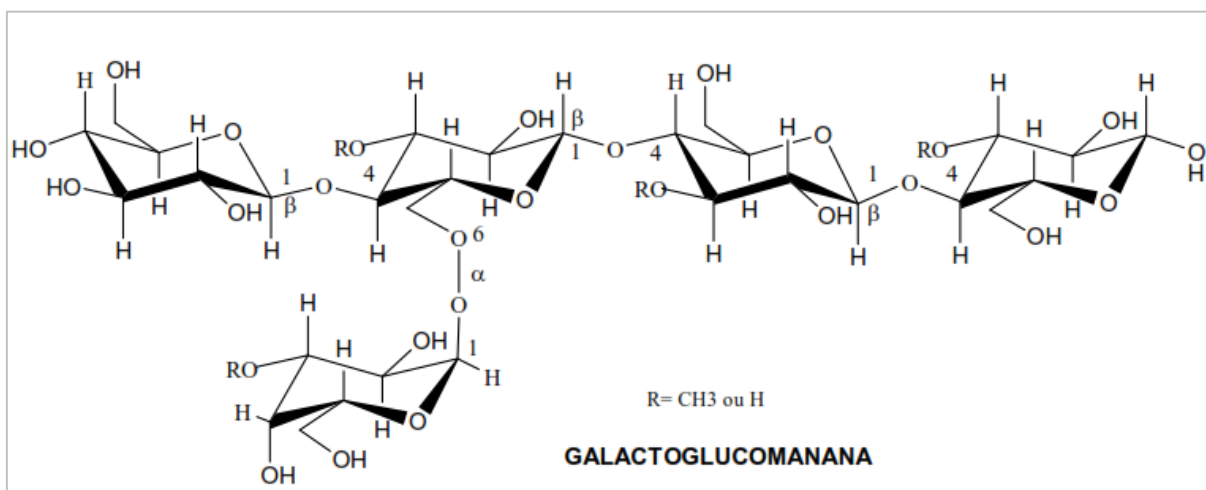
4.5.2 HEMICELULOSE

Com elevada complexidade, presente na parede celular e constituída de estruturas ramificadas a hemicelulose é classificada como polissacarídeo.

Esse tipo de polímero pode ser encontrado condensado em proporções variadas com diversas unidades de carboidrato.

Segundo MARTINI (2009) o termo hemicelulose não designa um composto químico mas, sim, uma classe de componentes poliméricos, com uma massa molar média menor que 30.000 gramas por Mol, presentes em vegetais fibrosos. A Figura 9 mostra o polímero hemicelulose galactoglucomanana.

Figura 9 - Polímero de hemicelulose galactoglucomanana

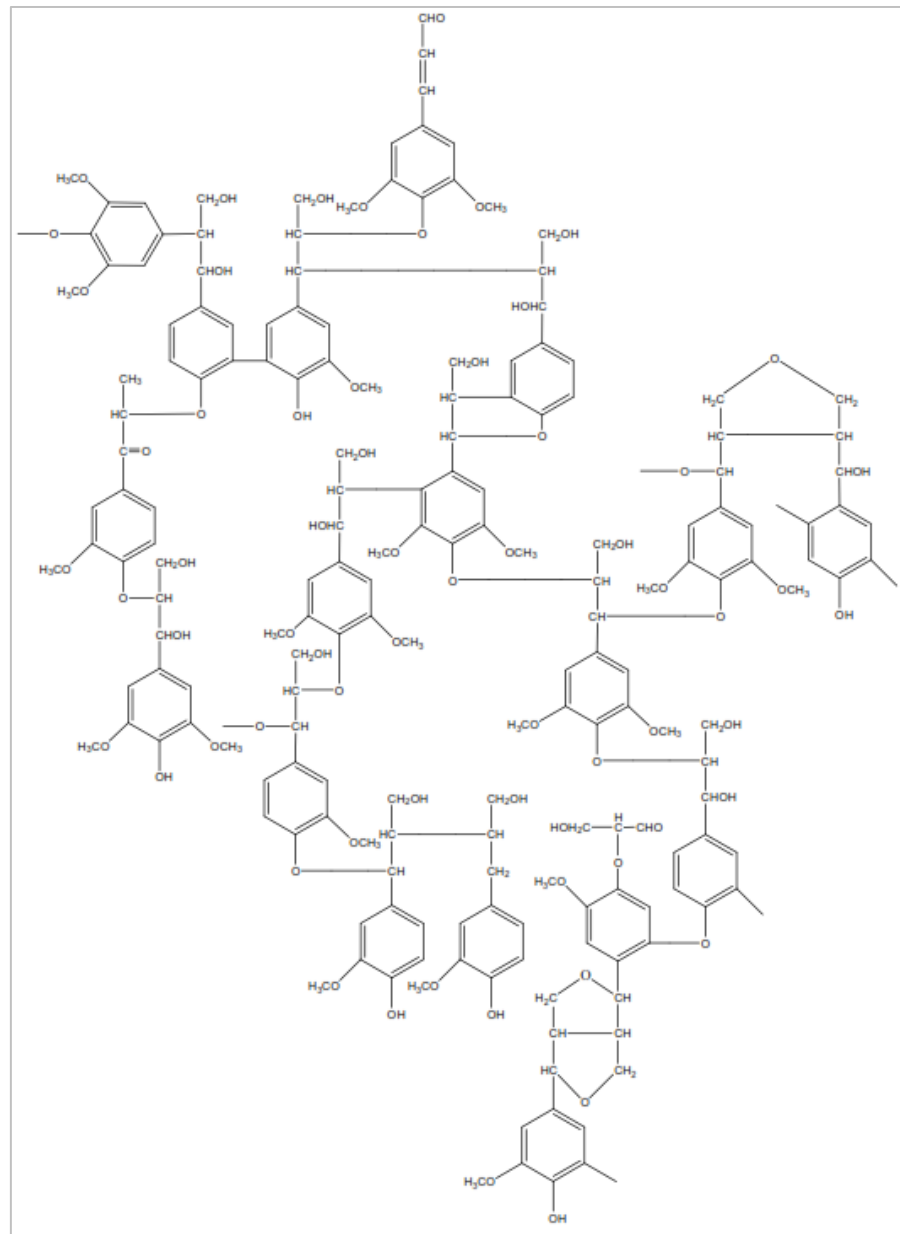


Fonte: Martini (2009).

4.5.3 LIGNINA

Ligadas às fibras de celulose as ligninas são polímeros naturais, aromáticos, mononucleares, altamente ramificados e está sempre, associada aos carboidratos (celulose e hemicelulose)(MARTINI, 2009). Apresenta características de um polímero amorfo, de alto peso molecular, sua estrutura cristalina é constituída de três carbonos substituintes ligados a anéis de seis átomos de carbono, conhecidos como fenil-propanos (BRIDGWATER, 1999). Figura 10 apresenta a estrutura da lignina.

Figura 10 - Polímero de lignina

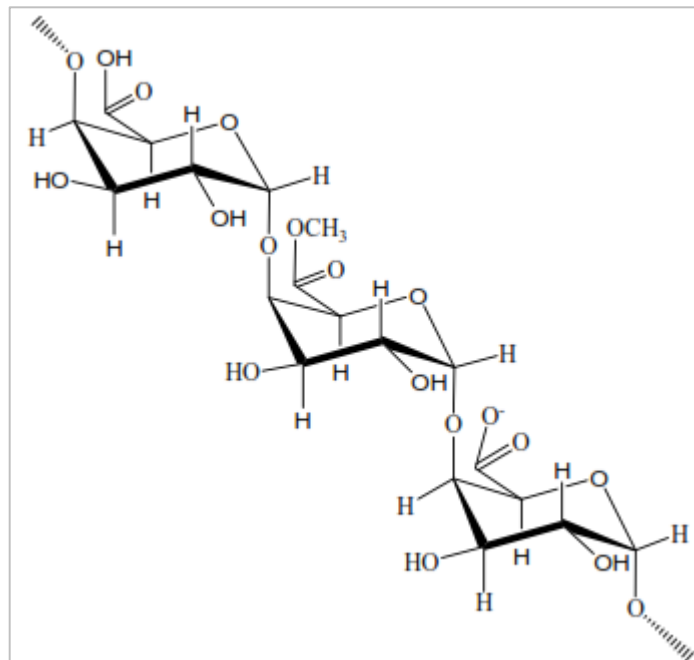


Fonte: Martini (2009).

4.5.4 PECTINA

Com função de melhorar a adesão entre as células e a resistência mecânica da parede celular, o polissacarídeo estrutural pectina, é constituído de unidades repetidas de (1-4) - α -D-ácido galacturônico (MARTINI, 2009). Parte dessas unidades, se encontram esterificados como ésteres metílicos mostrados na Figura 11.

Figura 11 - Polímero de pectina



Fonte: Martini (2009).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado o PBAT da empresa BASF, denominado comercialmente por Ecoflex® F Blend C 1200 e o resíduo agroindustrial da laranja gentilmente doado pela empresa CITROSUCO. Para a produção dos filmes foi utilizado uma extrusora dupla rosca co-rotacional, marca B&P Process Equipment and Systems, modelo MP19, com rosca de 19 mm de diâmetro, relação L/D igual a 25. Ao todo foram feitas 3 formulações: PBAT puro, PBAT com 20% de fibra e PBAT-TPF que apresenta 20% de fibra, com uma adição de pelo menos 20% de glicerol.

5.1 SISTEMA PARA ANÁLISE DA BIODEGRADAÇÃO

Para a construção de um sistema em que se pudesse observar e simular as condições naturais da biodegradação dos filmes ao ar livre foi utilizado um aquário como mostrado na Figura 12. Em sua base está uma chapa de metal com pequenos furos para que possa, através de uma mangueira, realizar o sistema de passagem de ar, preservando assim os microorganismos.

Figura 12 – Sistema de biodegradação



Fonte: Autoria Própria.

A passagem do ar foi proporcionada por um sistema, consistindo de um kitasato preenchido com água mineral aproximadamente até um terço e ligado por duas mangueiras, sendo uma ligada a um compressor de ar com potência de 5W e outra diretamente ao sistema de controle como visto na Figura 13.

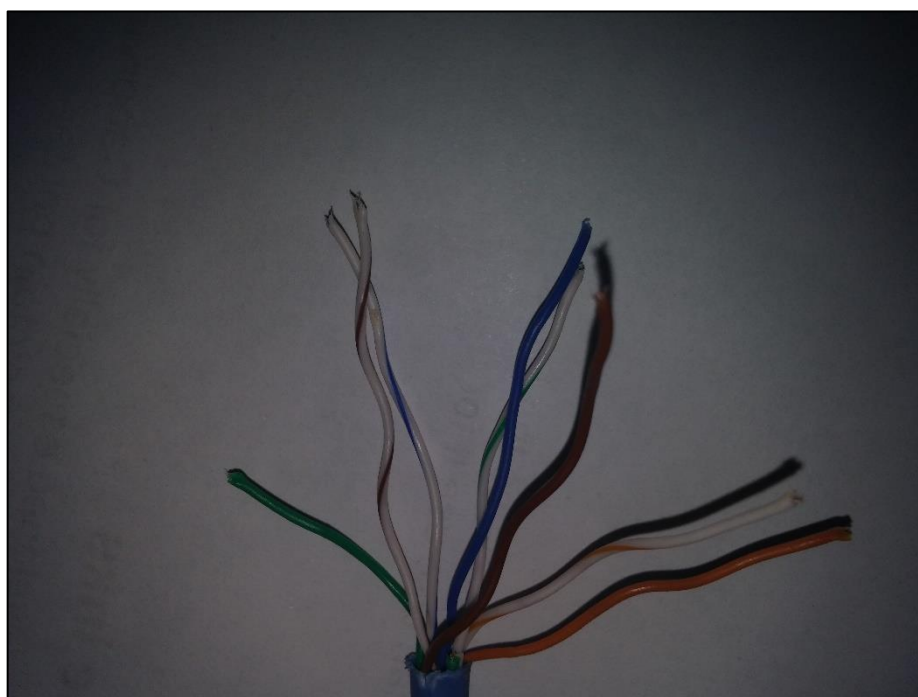
Figura 13 – Sistema de aeração por ar ligado ao sistema de controle



Fonte: Autoria Própria.

Para a preparação dos corpos de prova foi desenvolvido um sistema de cores (Figura 14) por meio de fios, os quais serviram de apoio para que as amostras pudessem permanecer retas durante a aterragem e facilitar sua tiragem. Em conjunto ao sistema de cores também houve a identificação por meio de etiquetas contendo um número seguido de uma letra. A Tabela 3 mostra como ficou a identificação das amostras.

Figura 14 – Fios utilizados na identificação dos corpos de prova



Fonte: Autoria Própria.

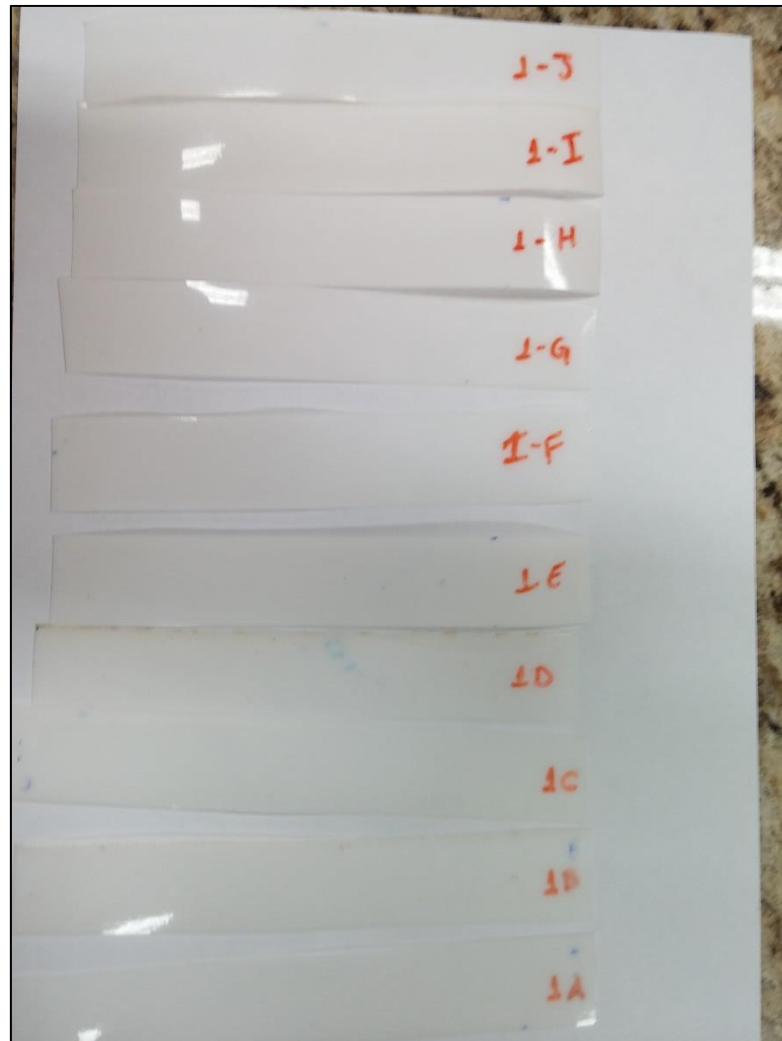
Tabela 3 - Sistema de classificação das amostras.

Identificação	Cor	Formulação	Tempo de permanência (dias)
1-A até 1-E	Verde ●	PBAT Puro	35
2-A até 2-E	Azul ●	PBAT+20%	35
3-A até 3-E	Laranja ●	PBAT-TPF+20%	35
1-F até 1-J	Verde e Branco ○	PBAT Puro	60
2-F até 2-J	Azul e Branco ○	PBAT+20%	60
3-F até 3-J	Laranja e Branco ○	PBAT-TPF+20%	60

Fonte: Autoria própria.

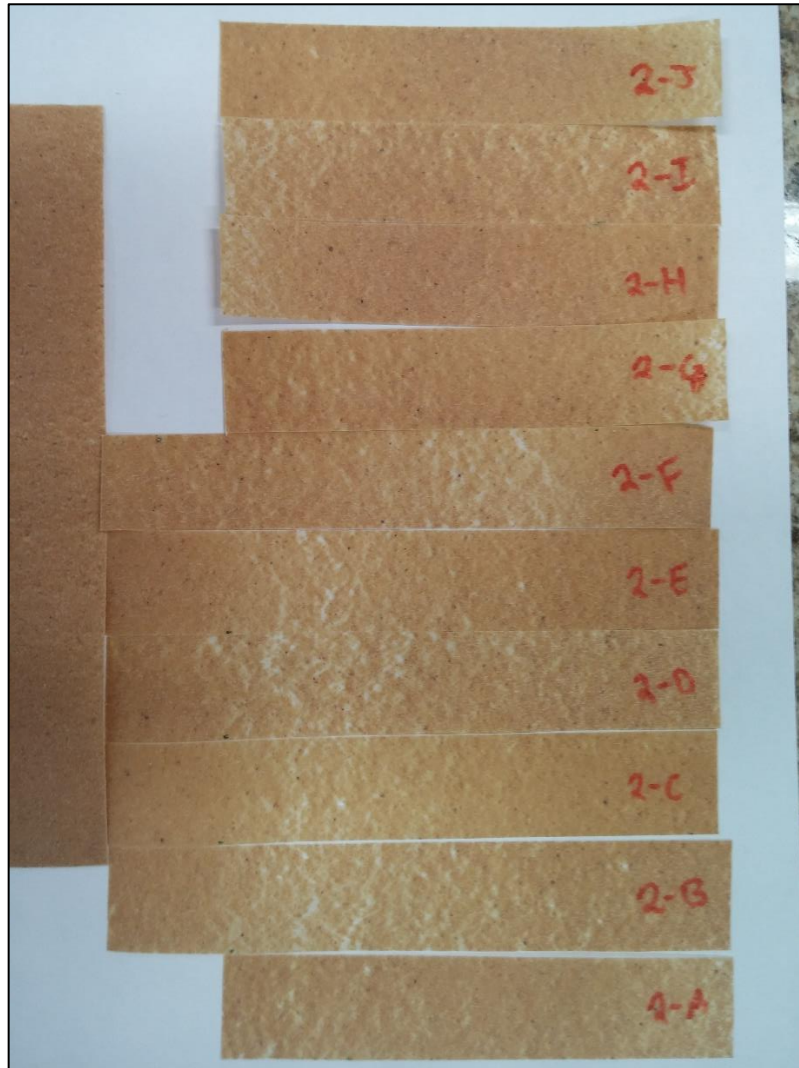
Após as devidas identificações, os corpos de prova foram pesados e cortados na medida de 2,5 cm de largura como apresentado na Figura 15 para os de PBAT puro, na Figura 16 para PBAT+20% e na Figura 17 para o PBAT-TPF (20%).

Figura 15 - Corpos de prova de PBAT



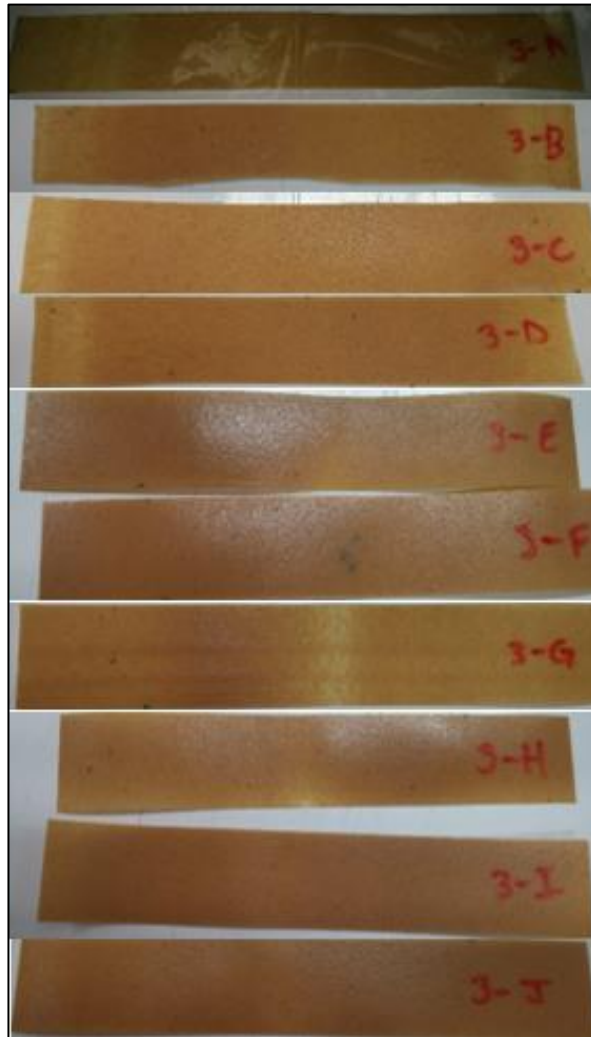
Fonte: Autoria própria.

Figura 16 - Corpos de prova de PBAT+20% de fibra da laranja



Fonte: Autoria própria.

Figura 17 – Corpos de prova de PBAT-TPF (20%) de fibra da laranja



Fonte: Autoria própria.

A Figura 18 a seguir mostra como foi feito o posicionamento dos corpos de prova dentro do aquário. Sua orientação horizontal é justificada pelo fato de facilitar a retirada durante as tiragens devido a acelerada degradação que as amostras podem apresentar.

A Figura 19 demonstra como ficou o sistema completo com os corpos de prova já enterrados, nota-se aqui, que devido ao espaço físico limitado as amostras correspondentes à formulação TPF (20%) 60 dias, foram enterradas mais próximas da superfície acima das demais.

Figura 18 – Posicionamento dos corpos de prova



Fonte: Autoria própria.

Figura 19 – Sistema de biodegradação em funcionamento



Fonte: Autoria própria.

Para o controle das propriedades da água, no experimento foi utilizado em todas as etapas a mesma água mineral, suas propriedades estão apresentadas na Tabela 4 e 5.

Tabela 4 – Composição: água mineral

Composição Química (mg/L)	
Bicarbonato	66,06
Cálcio	8,08
Carbonato	5,21
Estrôncio	0,353
Fluoreto	0,04
Magnésio	0,363
Nitrato	0,06
Potássio	2,06
Sódio	17,7
Sulfato	0,17

Fonte: Água Mineral Crystal®.

Tabela 5 - Características físico-químicas da água mineral

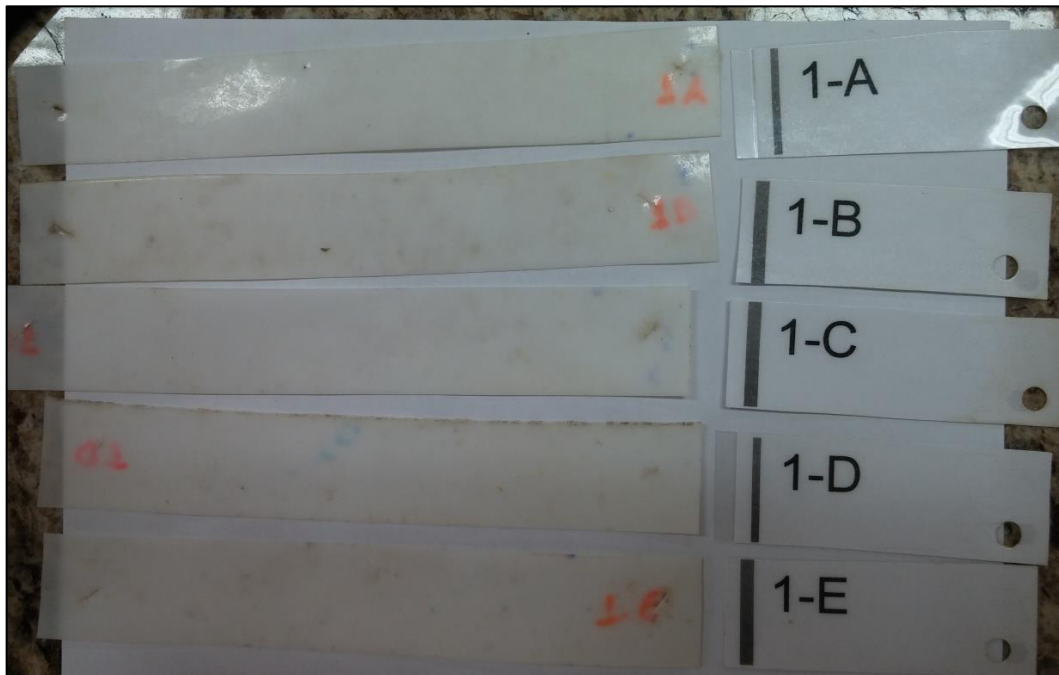
Características físico-químicas	
ph a 25 °C	8,45
Temperatura da água na fonte	28,0 °C
Condutividade elétrica a 25°C	123,5µS/cm
Resíduo de evaporação a 180°C, calculado	84,69 mg/L

Fonte: Água Mineral Crystal®.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao todo foram pesadas 30 amostras, as quais durante as tiragens foram cuidadosamente retiradas e lavadas em água, para que fosse removida a maior quantidade de impurezas possível. Após a lavagem foi feita uma secagem em estufa a vácuo a 70°C durante um período mínimo de 2 horas, as figuras a seguir, exibem as amostras retiradas após 35 e 60 dias respectivamente para o PBAT (Figuras 20 e 23), PBAT+20%(Figuras 21 e 24) e PBAT-TPF (Figuras 22 e 25) e no Quadro 1 seus respectivos valores de massa ao longo do tempo.

Figura 20 – Corpos de prova de PBAT retirados após 35 dias



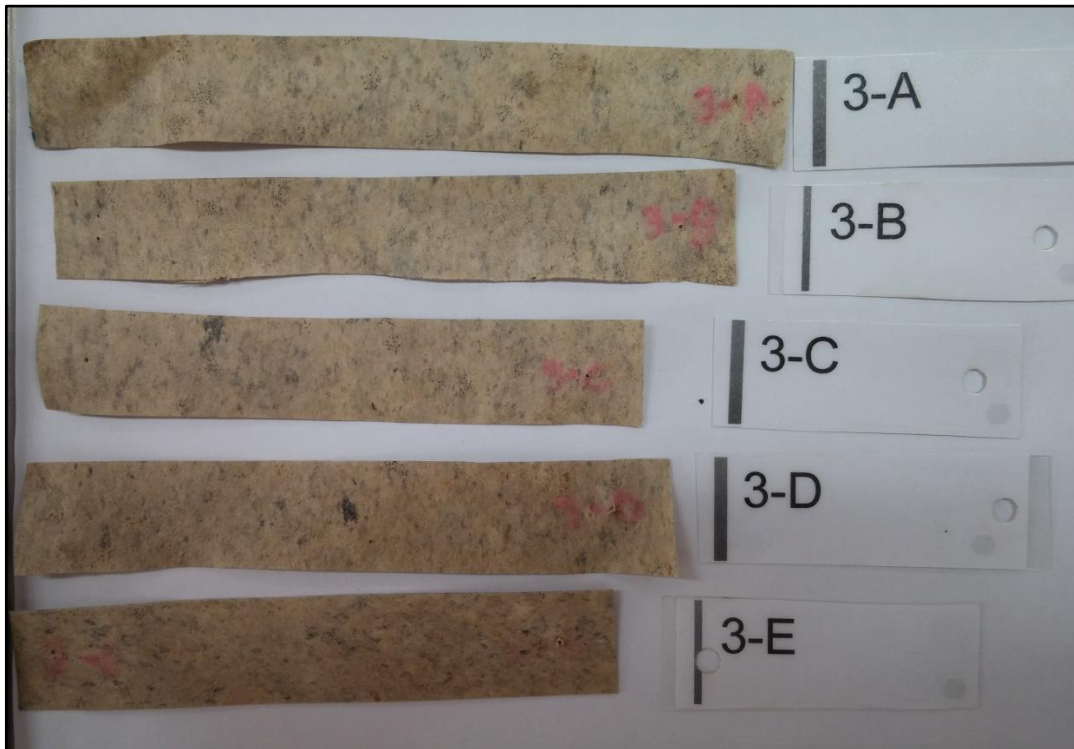
Fonte: Autoria própria.

Figura 21 – Corpos de prova de PBAT+20% retirados após 35 dias



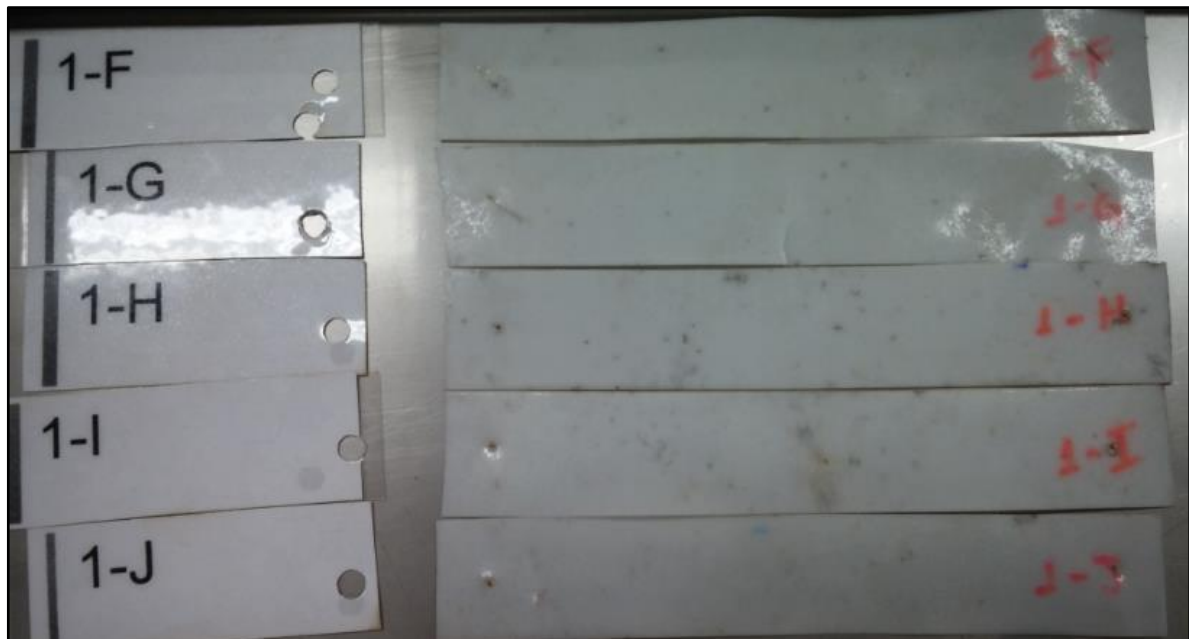
Fonte: Autoria própria.

Figura 22 – Corpos de prova de PBAT-TPF (20%) retirados após 35 dias



Fonte: Autoria própria.

Figura 23 – Corpos de prova de PBAT retirados após 60 dias



Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Corpos de prova de PBAT+20% retirados após 60 dias



Fonte: Autoria própria.

Figura 25 – Corpos de prova de PBAT-TPF (20%) retirados após 60 dias



Fonte: Autoria própria.

Quadro 1: Todas as amostras que foram preparadas com seus respectivos valores de massa e tempo.

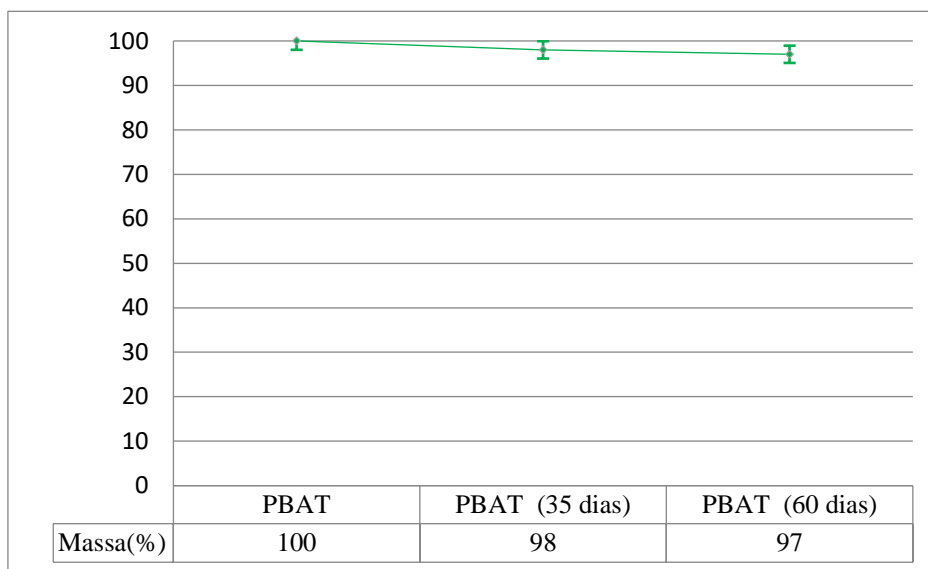
Identificação	Massa(g)	Tempo (dias)	Identificação	Massa(g)	Tempo (dias)
1-A	2,1519	0	1-A	2,1237	35
1-B	2,4142	0	1-B	2,3825	35
1-C	2,1692	0	1-C	2,1367	35
1-D	1,4644	0	1-D	1,4296	35
1-E	2,2886	0	1-E	2,2462	35
1-F	1,6545	0	1-F	1,6185	60
1-G	1,871	0	1-G	1,8326	60
1-H	2,471	0	1-H	2,4227	60
1-I	2,4493	0	1-I	2,3986	60
1-J	1,4309	0	1-J	1,4064	60
2-A	0,983	0	2-A	-----	35
2-B	1,1152	0	2-B	-----	35
2-C	1,366	0	2-C	1,0641	35
2-D	1,1529	0	2-D	1,0785	35
2-E	1,298	0	2-E	0,7621	35
2-F	1,2669	0	2-F	0,8252	60
2-G	1,2201	0	2-G	0,7844	60
2-H	1,1935	0	2-H	0,816	60
2-I	1,0775	0	2-I	0,7446	60
2-J	1,2391	0	2-J	0,8235	60
3-A	1,6104	0	3-A	1,0779	35
3-B	1,6254	0	3-B	1,1017	35
3-C	1,4998	0	3-C	0,9949	35
3-D	1,8366	0	3-D	1,2199	35
3-E	2,5048	0	3-E	1,7316	35
3-F	2,855	0	3-F	2,064	60
3-G	1,4765	0	3-G	1,02	60
3-H	2,1292	0	3-H	1,4412	60
3-I	2,6767	0	3-I	1,9627	60
3-J	2,3098	0	3-J	1,6555	60

Fonte: Autoria Própria.

Algumas observações com relação à falta de dados das amostras 2-A e 2-B estão relacionadas a um estado de degradação avançado devido à dificuldade de sua retirada pelo espaço físico limitado.

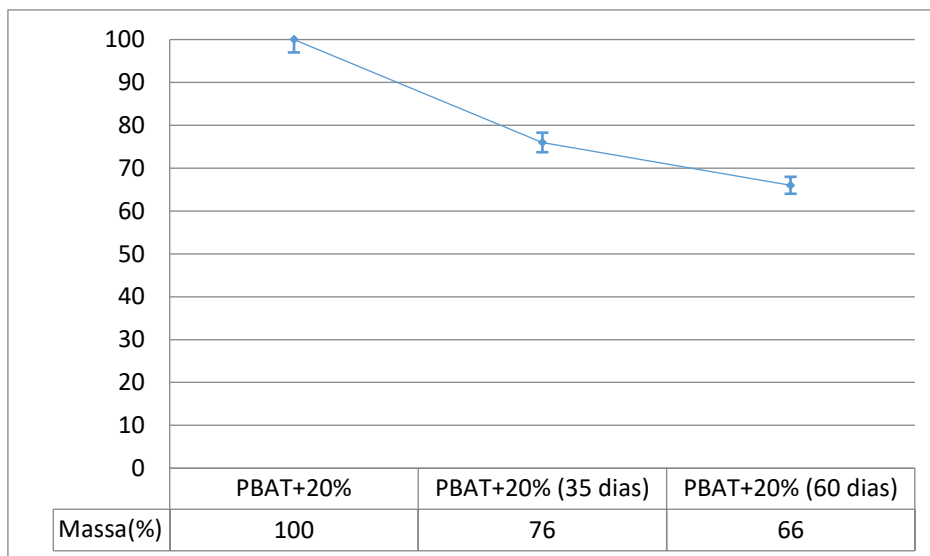
Com os resultados do Quadro 1 foram plotados e apresentados a seguir nos gráficos para o PBAT (Gráfico 1), PBAT+20% (Gráfico 2) e PBAT+TPF (20%) (Gráfico 3).

Gráfico 1: Percentual de massa para o PBAT ao longo do tempo.



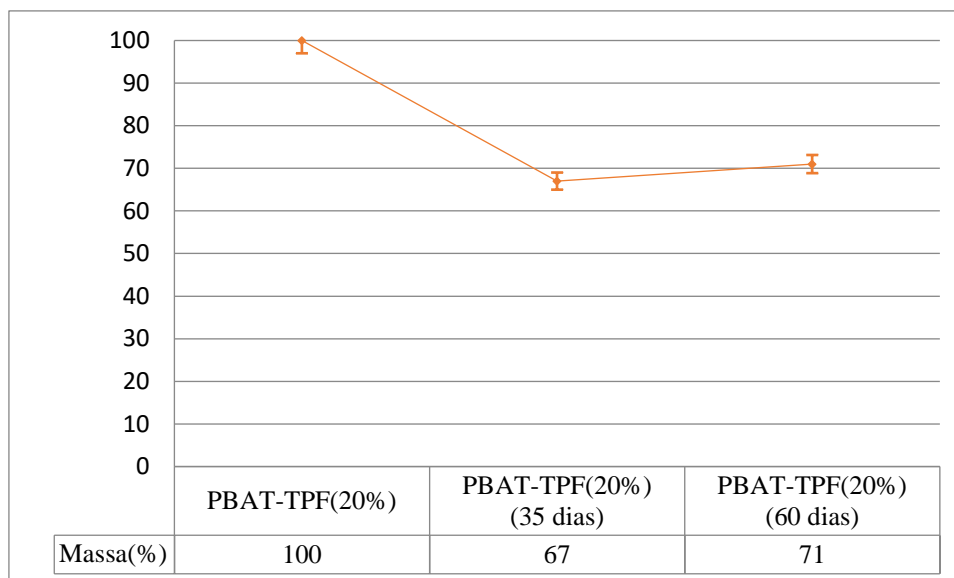
Fonte: Autoria Própria.

Ao analisar as Figuras 20 e 23, em conjunto com o Gráfico 1, percebe-se visualmente que o PBAT apresentou algumas manchas o que indica uma possível ocorrência de degradação na superfície da amostra. Além disso, observou-se apenas uma leve perda de massa (cerca de 1%) com o decorrer do experimento, que pode estar relacionado à temperatura do experimento, visto que o PBAT é considerado biodegradável segundo a norma ISO 14855, na qual a temperatura considerada é de 58 °C. Sendo assim, os 60 dias em contato com o solo, à temperatura ambiente, foram insuficientes para que se pudesse observar valores relevantes de sua biodegradação.

Gráfico 2: Percentual de massa para o PBAT+20% ao longo do tempo.

Fonte: Autoria Própria.

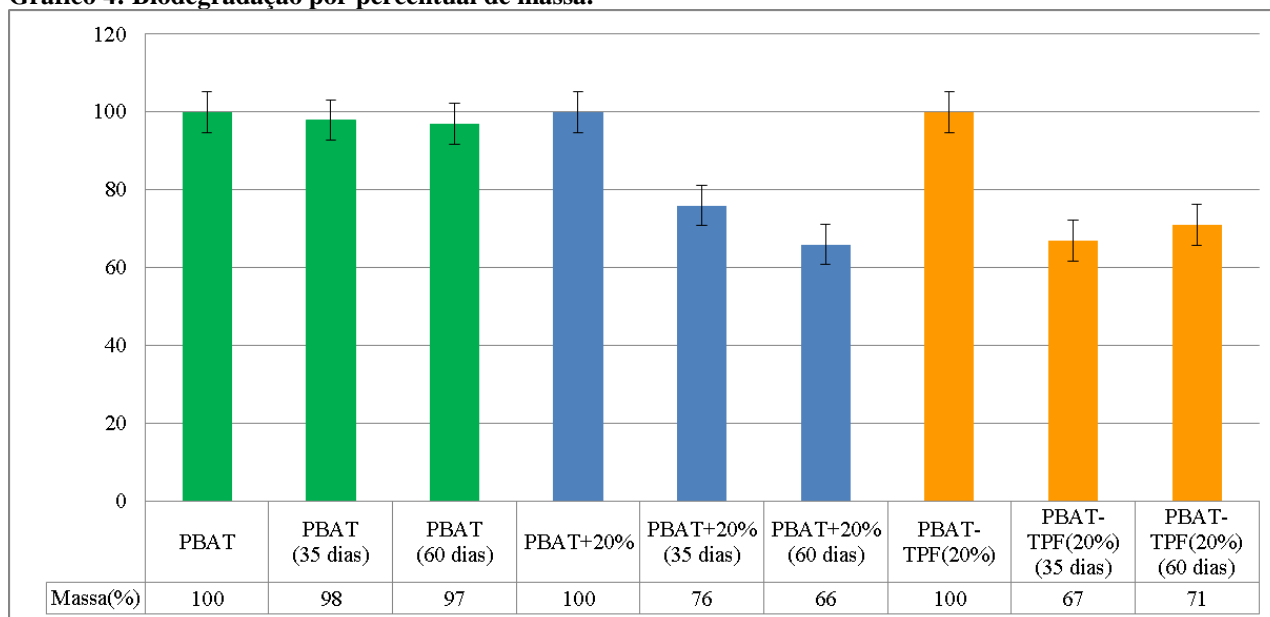
Através do Gráfico 2 e das Figuras 21 e 24 foi possível observar claramente a ocorrência da degradação, o que comprova que as fibras do bagaço presentes no PBAT tiveram um importante papel para a aceleração da sua degradação. Isso nos leva a crer que houve uma afinidade positiva da atividade microbiana para com a fibra, incorporada no teor de 20% em massa, uma vez que a mesma é preferencialmente consumida em relação ao PBAT, o que facilita o acesso dos micro-organismos presentes no solo para uma possível e posterior biodegradação da matriz polimérica.

Gráfico 3: Percentual de massa para o PBAT-TPF (20%) ao longo do tempo.

Fonte: Autoria Própria.

Ao analisar o Gráfico 3 acima em conjunto com as Imagens 22 e 25, assim como o Gráfico 2 pode-se perceber as mesmas características degradativas, observadas para a formulação anterior (PBAT+20%), provenientes das fibras incorporadas nos compósitos. Contudo, nota-se que a os valores de perda de massa para o PBAT-TPF (20%) a 60 dias e a 30 dias permanecem praticamente os mesmos. Isso pode estar relacionado ao seu posicionamento, durante o experimento, dentro do aquário, pois devido ao espaço limitado essas amostras foram posicionadas em uma camada acima das demais, permanecendo mais próximas da superfície solo/ar. Com isso, é provável que em camadas mais próximas da superfície solo/ar, exista um menor teor de umidade, com menor atividade ,microbiana, ou ainda, pode-se inferir que o processo de exsudação do glicerol (componente extremamente higroscópico), presente nessas amostras, tenha sido reduzido. Assim, a presença de glicerol ainda retido nos corpos de prova, diminui a ação dos micro-organismos na biodegradação destes, ainda que submetidos a um maior tempo de experimento.

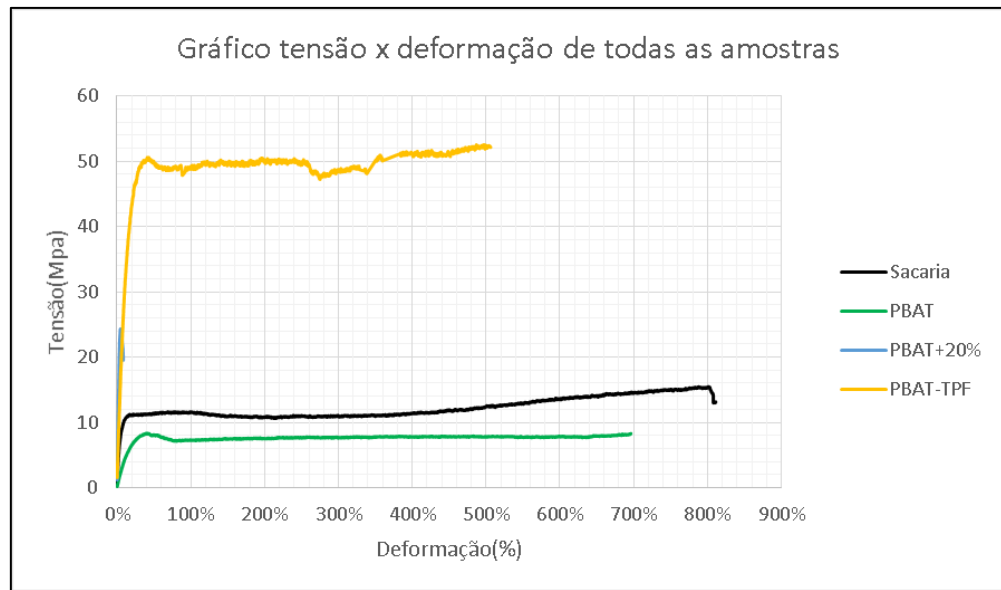
O Gráfico 4 a seguir faz um comparativo entre as 3 formulações com seus respectivos tempos de tiragem.

Gráfico 4: Biodegradação por percentual de massa.

Fonte: Autoria Própria.

Em comparação ao PBAT puro, a análise do gráfico revela uma significativa perda de massa, no decorrer do tempo, entre a matriz e os compósitos. Dessa forma, nota-se que as formulações PBAT+20% e o PBAT-TPF (20%), apresentam maior susceptibilidade à degradação em solo, pois as fibras do bagaço da laranja facilitam os mecanismos de degradação microbiana podendo inclusive agir como fertilizantes naturais para adubação do solo (FIDALSKI, 2010). Vale lembrar, que nem todas as fibras lignocelulósicas, embora provenientes de fontes renováveis, apresentam facilidade na degradação em solo, como é o caso da casca de tubérculos e outras raízes, como por exemplo a casca da mandioca (VIEIRA, 2010).

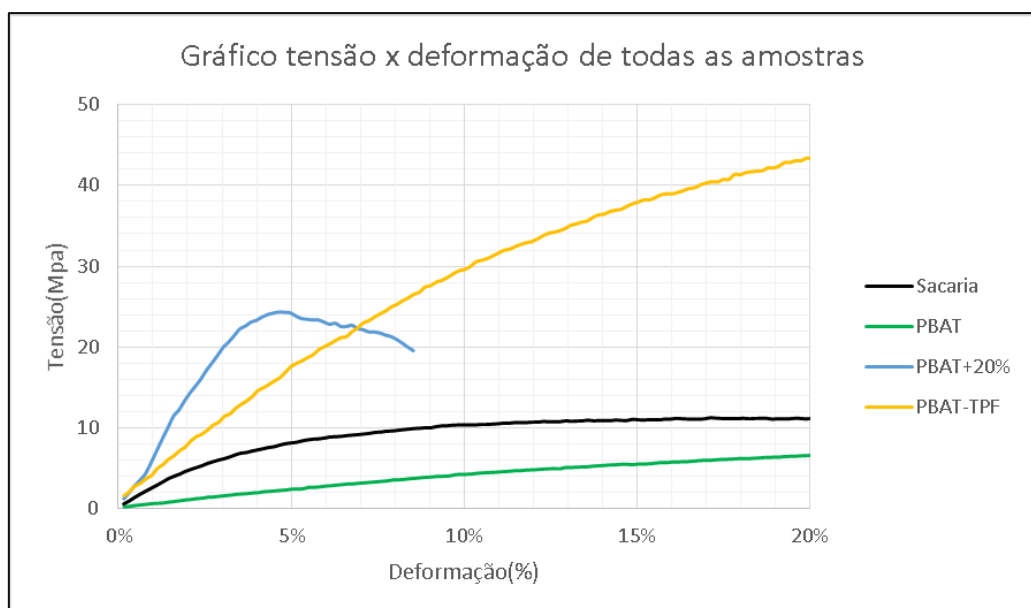
Para os testes de tração utilizou-se as amostras sem degradação, seus resultados estão no Gráfico 5 a seguir.

Gráfico 5: tensão x deformação (todas as amostras)

Fonte: Autoria própria

Podemos notar que, o PBAT puro e PEBD(Sacaria) com pigmento preto possuem comportamento em tração similar. A inserção de apenas 20% da fibra, leva à um aumento de 300% na resistência a tração que pode ser melhor observado no Gráfico 6 seguinte.

Quando se observa o comportamento da formulação PBAT-TPF, o ganho nas propriedades em tração é notavelmente maior, embora a inserção fibras esteja na mesma proporção (20% em peso).

Gráfico 6: tensão x deformação ampliado (todas as amostras)

Fonte: Autoria própria

Nota-se um ganho de aproximadamente 200% em módulo para a formulação com incorporação de 20% da fibra residual do bagaço da laranja, em relação às demais formulações.

Embora a perda em deformação seja considerável, comparando com as demais amostras, o ganho em resistência a tração em baixas deformações é relativamente maior.

Na Tabela 6 a seguir encontra-se um comparativo das propriedades físicas calculadas entre as amostras.

Tabela 6: Propriedades Físicas (todas as amostras)

Material	Limite de escoamento(MPa)		Resistencia a tração(MPa)		Alongamento (%)		E(GPa)	Erro
		Erro		Erro		Erro		
Sacaria (PEBD)	7,5	0,3	11,10	0,05	611,6	2,0	0,056	0,002
PBAT	6,9	0,1	8,02	0,04	635	2,0	0,026	0,002
PBAT+20%	23,4	0,8	24	0,4	9,0	1,2	0,56	0,03
PBAT-TPF	49,6	0,2	52,2	0,1	500	1,5	0,105	0,004

Fonte: Autoria própria

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram analisados filmes e compósitos poliméricos a base de PBAT, PBAT com 20% fibras de bagaço de laranja e PBAT com fibras termoplásticas pré-fabricadas (TPF) contendo a mesma proporção de fibras (20%), porém com a presença de pelo menos 20% de glicerol.

Os estudos obtidos nestes experimentos mostraram uma solução nobre para o reaproveitamento das fibras residuais do bagaço de laranja durante a produção de seu suco, as quais, por sua vez, dentro do processo de secagem para posterior produção de ração animal, geram uma quantidade relevante de cinzas para o meio ambiente.

Foi possível obter com sucesso filmes flexíveis tanto para o PBAT quanto para aqueles com inserção das fibras, os quais em conjunto com os resultados de tração obtidos viabilizam seu uso em produtos como tubetes para o cultivo de mudas e fertilizantes, de maneira economicamente viável e ecologicamente correto, facilitando o plantio tanto no manuseio quanto na redução do tempo pois não há a necessidade de remoção da sacaria de envoltório das mudas. Além disso, a possível utilização como embalagem para fertilizantes químicos evitaria o contato direto destes com as mãos do agricultor durante o plantio, facilitando também a adubação do solo. Vale lembrar que a utilização deste resíduo agroindustrial é economicamente interessante, uma vez que as fibras representam 20% a menos nos custos de produção.

Outro aspecto que foi possível observar diz respeito à influência do glicerol em relação à atividade microbiana, percebe-se que ele possivelmente agiu como uma barreira retardando a degradação dos filmes.

Levando em consideração certas limitações, a criação de um ambiente para análise da degradação mostrou-se um desafio perante as características que o influenciam, embora os resultados obtidos tenham demonstrado boa eficiência na capacidade do estudo da biodegradação dos filmes utilizados.

Todos os filmes dos compósitos analisados demonstraram características biodegradáveis ao longo do tempo, apresentando em torno de 34% de perda de massa durante o experimento. Além disso, observou-se uma grande afinidade dos micro-organismos com as fibras, podendo-se atribuir também funções ativas da embalagem como adubo para mudas, melhorando sua germinação.

REFERÊNCIAS

CITRUSBR (ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE SUCOS CÍTRICOS). Disponível em: <<http://www.citrusbr.com/>>. Acesso em: 22 de abr. 2018.

BASF. **Ficha de produtos:** Ecoflex. 2003. Disponível em: <www.basf.com.br/ecoflex>. Acesso em: 28 abr. 2018.

BARBOSA, A. P.; DOS GOYTACAZES–RJ, CAMPOS. **Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de Buriti**. 2011. Tese de Doutorado. Tese em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos Dos Goytacazes, RJ, 2011. BADER, MG Reinforced thermoplastics, em Kelly, A.

BASTIOLI, Catia (Ed.). **Handbook of biodegradable polymers**. iSmithers Rapra Publishing, 2005.

BILCK, Ana Paula. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis para cobertura de solo, ensacamento de frutos e sacos para mudas**. 2010. 123 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010

BRIDGWATER, A. V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, n. 1, p. 3–22, 1999.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

CHAWLA, Krishan K. **Composite materials: science and engineering**. Springer Science & Business Media, 2012.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, v.23, p.147-161, 2006.

FIDALSKI, Jonez; CHAVES, Júlio César Dias. **Respostas do cafeeiro (Coffea arabica L.) IAPAR-59 à aplicação superficial de resíduos orgânicos em um latossolo vermelho distrófico típico**. 2010.

FMC Technologies. Disponível em :<<http://www.fmctechnologies.com>>. Acesso em: 22 de abr. 2018.

INDUSTRIAMIOTTO. Disponível em :< <http://www.industriamiotto.com.br>>. Acesso em: 07 jul. 2018.

JUNIOR, Sebastião Vicente Canevarolo. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Artliber, 2006.

KHEMANI, K.; ANDERSEN, P. J.; HODSON, S. K.; SCHMIDT, H. **Biodegradable polymer films and sheets suitable for use as laminate coatings as well as wraps and other packaging materials**. 3 jun. 2003. Patent n. US6573340B1.

MARTINI, P. R. R. **Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos**. p. 117, 2009.

MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri; DRZAL, Lawrence T. (Ed.). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. CRC press, 2005.

MOTZUKI, Joice Erica et al. **Influência da nanoargila no envelhecimento higrotérmico de compósitos de polipropileno/PP maleado/fibra de vidro**. 2010.

PLASTICEUROPE disponível em:<<https://www.usda.gov/>>. Acesso em: 22 de abr. 2018.

PARDINI, Luiz C.; LEVY NETO, Flaminio. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. Edição. Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 2006.

PIZZOLI, Ana Paula de Oliveira. **Produção e caracterização de laminados biodegradáveis**

e antimicrobianos para embalagens de alimentos. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

PEGORARO, J. et al. **Uso do bagaço da laranja na alimentação animal.** p. 1–12, 2012.

RUTIAGA, M. O. et al. Mechanical property and biodegradability of cast films prepared from blends of oppositely charged biopolymers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 2, p. 185-191, 2005.

TITOW, W. V. PVC Solutions and their Applications. In: **PVC Technology**. Springer, Dordrecht, 1984. p. 1047-1065.

USDA 2012. (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos) disponível em: <<https://www.usda.gov/>>. Acesso em: 22 de abr. 2018.

VIEIRA, Marília Motomura Gonçalves et al. **Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais.** 2010.